N° D'ORDRE
11

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de docteur ès sciences physiques

PAR

M. J. FÉRÉE

Chef des Travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Nancy
(Institut chimique)

1re THÈSE. — Étude de quelques amalgames et des propriétés des métaux retirés de ces amalgames.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 29 juillet 1899 devant la Commission d'examen

MM. BICHAT, *Président.*
GUNTZ, ARTH, *Examinateurs.*

NANCY
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DE L'EST
51, rue Saint-Dizier, 51

1899

N° D'ORDRE

11

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de docteur ès sciences physiques

PAR

M. J FÉRÉE

Chef des Travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Nancy
(Institut chimique)

1re THÈSE. — Étude de quelques amalgames et des propriétés des métaux retirés de ces amalgames.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le juillet 1899 devant la Commission d'examen

MM. BICHAT, *Président.*
GUNTZ, } *Examinateurs.*
ARTH, }

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

NANCY
IMPRIMERIE COOPÉRATIVE DE L'EST
51, rue Saint-Dizier, 51

1899

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. BICHAT, ✻ I ❦.

Professeurs

MM.

FLOQUET, ✻, I ❦ ..... Analyse.
MOLK, I ❦ ..... Mécanique rationnelle.
BICHAT, ✻ I ❦ ..... Physique.
BLONDLOT, ✻, I ❦ ..... Physique.
THOULET, ✻, I ❦ ..... Minéralogie.
HALLER, ✻, I ❦ ..... Chimie organique.
ARTH, I ❦ ..... Chimie industrielle,
PETIT, ✻, I ❦ ..... Chimie agricole.
LE MONNIER, ✻, I ❦ ..... Botanique.
CUÉNOT, A ❦ ..... Zoologie.
GUNTZ, I ❦ ..... Chimie minérale.
VOGT, I ❦ ..... Mathématiques appliquées.

Professeurs adjoints

LACOUR, I ❦ ..... Mathématiques.
MULLER, A ❦ ..... Chimie physique et Electrochimie.
NICKLÈS ..... Géologie.

Maîtres de conférences

PERREAU, A ❦ ..... Physique.
MINGUIN, A ❦ ..... Chimie.
GAIN, A ❦ ..... Botanique.
SAINT-REMY, A ❦ ..... Zoologie.

Chargé de cours complémentaire

MILLOT, I ❦ ..... Météorologie,

Secrétaire, M. VALEGEAS.

A ma Famille.

A mon Maître,

M. A. GUNTZ,

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Hommage de profonde reconnaissance,

J. FÉRÉE.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0035

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE QUELQUES AMALGAMES ET DES PROPRIÉTÉS DES MÉTAUX RETIRÉS DE CES AMALGAMES.

L'étude, même superficielle, de l'action du mercure sur les métaux, montre que ces derniers peuvent être classés en deux catégories.

Dans la première, le métal se combine facilement au mercure, avec dégagement de chaleur ; il y a production de combinaisons cristallisées de composition bien définie.

Dans la seconde, on ne peut produire l'amalgame par voie directe ; il faut employer des méthodes détournées pour obtenir les combinaisons de fer, de nickel, de cobalt, etc. avec le mercure, et, en apparence, les produits obtenus n'ont pas de composition définie.

Les amalgames de cette dernière famille ont été très peu étudiés jusqu'à présent, ainsi que les propriétés des métaux qu'on peut en retirer.

Nous savons, d'après M. Guntz (1), que la distillation

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, 22 avril 1892.

de l'amalgame de manganèse, dans le vide, à basse température, laisse un métal qui jouit de propriétés remarquables.

M. Guntz (1) a montré que « cette énergie ne dérive « pas de la plus grande division du métal, mais bien de « son état chimique. On sait, en effet, d'après Ramsay, « qu'à la température d'ébullition du mercure, les métaux « dissous ont, en général, un poids moléculaire égal à « leur poids atomique. Par conséquent, leurs molécules « sont dissociées, et les métaux dissous dans le mercure « sont à l'état atomique. Si l'on enlève le mercure à « basse température, la désagrégation de la molécule peut « subsister partiellement, et c'est à cette cause que l'on « doit attribuer l'activité chimique des métaux retirés de « leurs amalgames. »

On peut se demander si ces propriétés sont générales. C'est ainsi que j'ai été amené à étudier : 1° les conditions de formation de divers amalgames ; 2° les composés obtenus lorsqu'on les soumet à des pressions parfaitement déterminées ; 3° les propriétés des métaux retirés du mercure par distillation.

Ces recherches constituent le premier chapitre. Dans un deuxième chapitre, j'étudierai la formation de l'amalgame d'un métal de la première catégorie, c'est-à-dire de

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXII ; p. 465.

l'amalgame de calcium, dont M. Maquenne avait seulement signalé l'existence.

Ce travail, effectué à l'Institut chimique de Nancy, a été inspiré et guidé par les savants conseils de M. Guntz; je suis heureux de pouvoir exprimer ici à mon bienveillant maître mes sentiments de profonde reconnaissance.

PRÉLIMINAIRES

Parmi les différentes méthodes qu'on peut employer pour préparer les amalgames métalliques, celle qui donne le produit le plus pur est la méthode électrolytique. En décomposant par le courant électrique une solution métallique, l'expérience montre qu'en employant comme pôle négatif du mercure, le métal mis en liberté à la cathode s'y combine souvent pour donner un amalgame. Si le mercure et le sel métallique employés sont purs, le composé obtenu ne peut renfermer d'autres métaux, comme dans les autres méthodes.

Désirant étudier, non seulement les propriétés des amalgames, mais encore celles du métal séparé du mercure par distillation, j'ai employé exclusivement la méthode électrolytique.

Avant d'indiquer les conditions à observer pour obtenir l'amalgame cherché et les propriétés du métal qu'on peut en retirer, je crois utile de décrire une fois pour toutes : 1° le mode de purification du mercure ; 2° l'appareil à électrolyse ; 3° le procédé de distillation de l'amalgame.

Purification du mercure. — Le mercure placé dans

des flacons, avec une solution de bichromate de potassium acidulée faiblement par l'acide sulfurique, est agité énergiquement en y faisant passer, 12 heures environ, un fort courant d'air produit par une trompe aspirante. En renouvelant ainsi les surfaces de contact, on obtient une purification parfaite.

Lavé à l'eau, le mercure est desséché avec du papier à filtrer, puis distillé dans une cornue en verre, au col de laquelle est soudé un tube à dégagement long de 80 centimètres environ, afin d'augmenter la surface refroidissante.

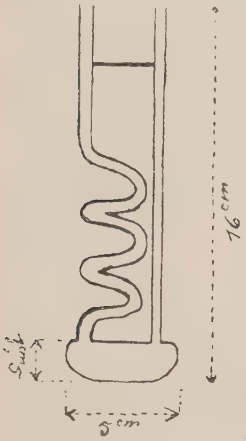
En faisant le vide au moyen d'une trompe à eau, dans la cornue chauffée au bain de sable, on peut distiller très facilement plusieurs kilogrammes de mercure en deux ou trois heures et obtenir ainsi du mercure chimiquement pur.

Appareil à électrolyse. — Cet appareil se compose d'une cloche en verre à douille fermée par un bouchon traversé par une tige de fer en communication avec le pôle négatif d'une batterie d'accumulateurs ou d'une dynamo.

On verse dans ce vase, d'abord du mercure en quantité suffisante pour recouvrir la tige de fer, puis la solution saline à électrolyser.

Les électrolytes étant généralement des solutions de chlorures, j'ai dû employer une anode de platine pour éviter l'action du chlore. Cette électrode, en s'échauffant fortement par le passage du courant, peut porter l'élec-

trolyte à l'ébullition ; aussi pour pouvoir la refroidir, je lui ai donné la forme indiquée par la figure. C'est une sorte de petite boîte creuse peu épaisse dont la face inférieure est légèrement convexe. La face supérieure, plane, est percée de deux trous où sont soudés deux tubes en platine, l'un droit, l'autre ayant la forme d'un serpentin. L'électrode ainsi constituée peut servir en même temps de réfrigérant, si l'on y fait circuler un courant d'eau froide.

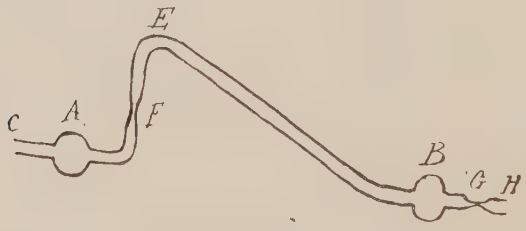


Cette réfrigération est souvent insuffisante pour des courants dépassant 40 ampères. Pour éviter la diminution de rendement qu'on observe avec les solutions chaudes, j'ai entouré l'électrode positive d'un autre serpentin en verre, et placé la cloche à douille dans une autre cloche plus grande ; l'intervalle entre les deux cloches est alors rempli d'eau maintenue à basse température à l'aide d'un serpentin en plomb.

L'emploi d'un tel dispositif permet d'utiliser un courant de 7 à 8 ampères par centimètre carré d'électrode négative, sans que la température de l'électrolyte dépasse 20 à 25°.

En associant plusieurs de ces appareils en série, on obtient en peu de temps de grandes quantités d'amalgame.

Distillation de l'amalgame. — Pour séparer, à l'abri de l'air, le mercure du métal dissous, nous avons employé le petit appareil suivant. Dans un tube à dégagement, on souffle deux boules A et B ; le tube est étiré en F et en G et recourbé en forme de V renversé, comme l'indique la figure. Après avoir desséché le tube par un courant d'air sec, on introduit l'amalgame dans la boule A, par l'ouverture C qu'on ferme aussitôt à la lampe.



La partie CF est ensuite plongée dans un bain d'alliage fusible que l'on chauffe progressivement. Pendant ce temps, on fait le vide par l'extrémité H, à l'aide d'une bonne trompe à mercure, on ferme enfin le tube en chauffant à la lampe l'étranglement G.

Dans le vide ainsi obtenu, le mercure commence à distiller vers 130-140°.

On maintient le bain d'alliage à une température fixe, 250° par exemple, jusqu'à ce que tout le mercure soit distillé. L'appareil est alors retiré du bain et fermé en F. On obtient ainsi des ampoules dans lesquelles le métal garde longtemps son énergie.

CHAPITRE I^er

AMALGAME DE FER

L'amalgame de fer est connu depuis longtemps, car la formation de l'amalgame solide avait déjà été observée par J. Herschell.

Différentes méthodes ont été employées pour préparer ce composé.

Lorsqu'on fait agir l'amalgame de sodium à 1 0/0 sur une solution de sulfate ferreux, on obtient, d'après Klauer (1), de l'amalgame de fer.

Le rendement est meilleur, d'après Schœnbein (2), en remplaçant le sulfate par le chlorure ferreux.

Dans l'action de l'amalgame de sodium sur le fer en poudre en présence de l'eau, Ramann (3) obtint un amalgame de fer dont la composition répondait à la formule $Fe^2 Hg^3$. J.-B. Joule (4) prépara ce composé en broyant 2^p de chlorure mercurique avec 1^p de fer pulvérisé, puis chauffant le mélange avec un peu de mercure.

Ce procédé donnant un produit pauvre en fer, Joule (5)

(1) *Liebigs Annalen* (**10**. 89).

(2) *Jahresbericht* (1861, 95).

(3) *Berichte*, 1881, p. 1435; *Jahresbericht*, 1857, p. 249; *Jahresbericht*, 1876, p. 281.

(4) *Journal für prakt. Chemie*, 70, p. 436.

(5) *Chem. Soc. J.* [2] I. 378, *im Ausz, Chem. Centr*, 1864, 222.

chercha, en 1864, à obtenir l'amalgame par voie électrolytique. En employant le courant d'un élément Daniell à électrolyser une solution de sulfate ferreux, avec une cathode de mercure, Joule obtint, suivant la durée et l'intensité du courant, des amalgames liquides ou cristallisés, dont la composition est indiquée dans le tableau ci-dessous (1).

Bœttger (2) obtint un amalgame de fer pur en broyant dans un mortier de porcelaine 2p de chlorure mercurique cristallisé avec 1p de fer finement pulvérisé et ajoutant 2p d'eau froide et quelques gouttes de mercure au moment où la masse commence à s'échauffer.

L'amalgame de fer se prépare encore, d'après J. Gulielmo (3), en faisant agir le zinc et le mercure sur le sulfate ferreux.

(1)

AMALGAMES DE JOULE.	FER % de MERCURE TROUVÉ.	FER % THÉORIQUE	FER % d'AMALGAME THÉORIQUE.
(1) $Fe\ Hg^{200}$	0,143	0,140	0,139
(2) $Fe\ Hg^{20}$	1,39	1,40	1,380
(3) $Fe\ Hg^{10}$	2,97	2,8	2,723
(4) $Fe^2\ Hg^5$	11,8	11,2	10,07
(5) $Fe^2\ Hg^3$	18,3	18,66	15,73
(6) $Fe^8\ Hg^5$	47,5	44,80	30,93
(7) $Fe^9\ Hg^2$	127,6	126,0	55,75
(8) $Fe\ Hg^2$	14,74	14,0	12,28
(9) $Fe^3\ Hg$	79,0	82,0	45,65
(10) $Fe^4\ Hg$	103,0	112,0	52,83

(1) et (2) sont liquides; (3) à moitié liquide: (4) mou; (5) solide et blanc grisâtre; (6) solide et à éclat métallique; (7) solide et peut être pulvérisé; (8) a été obtenu par compression dans une peau de chamois; (9) et (10), obtenus par compression plus forte, sont très durs, mous et paraissant se décomposer presque complètement: ces deux derniers proviennent de l'amalgame (3) soumis à une pression de 50 tonnes par pouce carré (790 kg environ par centimètre carré).

(2) *J. pr. Chem.*, LXX, 436.

(3) *Dingl. Journ.*, CLXIX, p. 398.

Citons encore, parmi les savants qui ont obtenu l'amalgame de fer par des procédés analogues aux précédents, MM, Cailletet (1), Casamajor (2), Reinsch (3), Krouchkoll (4) et Moissan (5).

Ayant eu l'occasion d'analyser l'amalgame de fer solide obtenu par compression à la main, à travers une peau de chamois, de l'amalgame liquide, j'ai trouvé des nombres très différents de ceux de Joule ; c'est ce qui m'a engagé à reprendre l'étude des amalgames de fer.

L'amalgame de fer liquide se prépare facilement en électrolysant une solution de chlorure ferreux acidulée par l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on emploie une anode en fer, les rendements sont bien supérieurs à ceux obtenus avec l'anode de platine dont nous avons donné plus haut la description; mais, pour obtenir l'amalgame de fer pur, on ne peut employer l'anode en fer, car les petites particules de graphite mises en liberté souillent le mercure, et il est très difficile de s'en débarrasser.

Avec un courant suffisamment dense, d'un ampère par centimètre carré d'électrode mercurielle, par exemple, les cristaux d'amalgame se forment rapidement à la surface, puis retombent dans le mercure en excès ; souvent même, il est nécessaire d'agiter avec une baguette de verre, pour empêcher la formation d'un court-circuit entre les deux électrodes.

---

(1) *Jahresbericht uber die Fortschritte der Chemie*, 1857, p 249.
(2) *idem* 1876, p. 281.
(3) *Chemisches Centralblatt*, 1870, p. 4.
(4) *Berichte der D. ch. G.*, 1884, c. 162.
(5) *C. r.*, LXXXVIII, 4.

Lorsque la quantité d'amalgame formé est suffisante, on verse tout le contenu du vase électrolytique dans un entonnoir dont la douille est fermée avec le doigt ; on sépare ainsi facilement le mercure de la solution ferrique. L'amalgame, lavé par un courant d'eau froide, est enfin desséché avec du papier à filtrer.

La compression à la main, dans une peau de chamois, de l'amalgame liquide précédent, donne un amalgame solide, de composition constante, comme le montrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons de préparations différentes.

Analyses de l'amalgame de fer comprimé à la main dans une peau de chamois.

I. — 9g,6235	de substance	ont donné.	0g,7420 de fer ;
II. — 7g,3175	—	—	0g,6215 —
III. — 9g,8455	—	—	0g,8380 —
IV. — 8g,5993	—	—	0g,7313 —

On en déduit :

	Trouvé				Calculé pour $FeHg^3$
	I	II	III	IV	
Fe 0/0—	7,71	8,49	8,51	8,50	8,53

L'analyse des amalgames de fer se fait facilement en chauffant un poids connu du produit, au rouge, dans un courant d'hydrogène pur ; le fer qui reste dans la nacelle de porcelaine est pesé après refroidissement.

L'amalgame précédent soumis, dans des doubles de papier à filtrer, à une compression de 50 kg. par cen-

timètre carré, perd du mercure en donnant un nouvel amalgame de composition constante répondant à la formule $Fe\,Hg$.

Analyses de l'amalgame comprimé à 50 kg par cm².

I. — 8g,3035 de substance ont donné 1g,7970 de fer ;
II. — 9g,4505 — — 2g,0790 —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour $Fe\,Hg$.
	I	II	
Fe 0/0	21,64	22,00	21,87

Pour obtenir des résultats concordants, il faut analyser seulement la masse centrale de l'amalgame soumis à la compression, en ayant soin d'enlever la couche d'oxyde qui se forme rapidement à la surface.

Soumis à une pression plus forte, 100 kg. par exemple, cet amalgame perd encore du mercure en donnant un nouveau composé :

Analyses de l'amalgame comprimé à 100 kg par cm².

I. — 9g,4680 de substance ont donné 2g,7260 de fer ;
II. — 12g,4340 — — 3g,5070 —
III. — 7g,6370 — — 2g,1720 —

On en déduit :

	Trouvé			Calculé pour $Fe^{10}\,Hg^{7}$.
Fe 0/0. —	28,79	28,20	28,45	28,57

Sous une pression de 200 kg. par centimètre carré,

l'amalgame de fer perd encore du mercure, et la composition du nouvel amalgame répond à la formule Fe^2Hg, comme le montrent les 7 analyses suivantes effectuées sur 5 échantillons provenant de préparations différentes :

Analyses de l'amalgame de fer comprimé à 200 kg par cm².

I. — 6ᵍ,9490 de substance ont donné 2ᵍ,6145 de fer ;
II. — 10ᵍ,7515 — — 3ᵍ,6255 —
III. — 4ᵍ,0535 — — 1ᵍ,4290 —
3ᵍ,3030 — — 1ᵍ,1778 —
IV. — 3ᵍ,3315 — — 1ᵍ,1925 —
3ᵍ,2795 — — 1ᵍ,1695 —
V. — 9ᵍ,0940 — — 3ᵍ,2320 —

On en déduit :

	Trouvé.					Calculé pour Fe^2Hg.
	I	II	III	IV	V	
Fe 0/0. —	37,62	33,72	35,25 35,66	35,79 35.66	35,54	35,89

Enfin la compression de 250 kg. par centimètre carré donne naissance à un nouvel amalgame de composition constante :

Analyse de l'amalgame de fer comprimé à 250 kg par cm².

I. — 4ᵍ,2375 de substance ont donné 1ᵍ,6725 de fer ;
II. — 4ᵍ,3050 — — 1ᵍ,6975 —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour Fe^7Hg^3.
Fe 0/0. —	39,47	39,43	39,51

Ces résultats sont, comme l'on voit, très différents de ceux obtenus par Joule ; cela tient probablement à ce que nous avons pu employer, pour chaque expérience, plus d'un kilogramme d'amalgame et obtenir ainsi des composés plus homogènes.

Propriétés de l'amalgame de fer.

La densité de l'amalgame de fer a été déterminée avec l'échantillon n° 3 comprimé à 100 kg., et avec l'échantillon n° 5 comprimé à 200 kg. par centimètre carré.

Les amalgames étant décomposables par l'eau, ces essais ont été effectués dans la benzine.

Lorque la combinaison a lieu sans contraction de volume, la densité est donnée par la formule

$$\Delta = \frac{(P + p)\, D\, d}{P d + p D},$$

dans laquelle Δ désigne la densité cherchée, P et D le poids et la densité du mercure, et p et d, le poids et la densité du métal.

Cette formule devient

$$\Delta = \frac{100\, D\, d}{P d + p D},$$

si P et p représentent le pour cent de chaque élément.

Les nombres trouvés, rapportés à l'eau à 0°, sont les suivants :

	Amalg. comprimé à 100 kg. 28,45 0/0 de fer	*Amalg. comprimé à 200 kg.* 35,54 0/0 de fer
Densité trouvée à 0°	11,42	11,07
Densité théorique :	10,96	10,46

Dans le calcul de la densité théorique, nous supposons

$$D_{Hg} = 13{,}596 \quad \text{et} \quad D_{Fe} = 7{,}38.$$

La densité trouvée étant supérieure à la densité théorique, nous en concluons que la formation de l'amalgame de fer a lieu avec contraction de volume.

L'amalgame de fer liquide est peu altérable à l'air ; il s'épaissit lorsqu'on le chauffe et redevient fluide par refroidissement. L'amalgame solide est beaucoup plus oxydable. Au contact de l'air, il se recouvre d'une poudre noire qui, d'après Ramann et Joule, est du fer métallique ; d'autres chimistes prétendent que c'est un oxyde de fer.

Pour décider entre ces deux hypothèses, j'ai préparé une certaine quantité de ce produit en exposant à l'air sec de l'amalgame pâteux. La poudre noire est séparée du mercure par agitation avec de l'eau ; comme elle reste quelque temps en suspension, on arrive, par des décantations répétées, à éliminer tout le mercure. Pour isoler complètement ce dernier, on lave encore le produit par décantation, avec l'alcool, puis avec l'éther. La poudre est ensuite recueillie sur un filtre.

L'analyse s'effectue en traitant, par l'acide sulfurique étendu, un poids déterminé de ce produit ; l'attaque a

lieu sans dégagement gazeux, et la solution de sulfate ferreux obtenue est dosée au moyen d'une liqueur de permanganate titrée.

Analyses du produit d'oxydation de l'amalgame de fer.

I. — 0ᵍ,4105 de substance ont exigé 55$^{cm^3}$,95 de permanganate cinquantième normal ;
II. — 0ᵍ,3550 — — 49$^{cm^3}$,05 — —
III. — 0ᵍ,6115 — — 84$^{cm^3}$,45 — —

On en déduit :

	Trouvé		
	I	II	III
FeO 0/0. —	98,13	99,48	99,43

La poudre noire est donc de l'oxyde ferreux F*e* O.

Abandonné longtemps au contact de l'eau, cet oxyde se transforme en oxyde ferrique, grâce à l'oxygène dissous dans l'eau. L'on observe le même phénomène en laissant l'amalgame de fer quelque temps à l'air humide. Cette transformation se reconnaît au changement de couleur de l'oxyde, qui prend la teinte rouille caractéristique.

On indique, dans les ouvrages classiques, que les amalgames de fer sont peu stables, qu'abandonnés à eux-mêmes, ils se décomposent spontanément en fer et en mercure. Cette assertion est inexacte. J'ai reconnu que la séparation du mercure est toujours consécutive à une oxydation du fer. On peut le montrer de diverses manières :

1° Lorsqu'on expose à l'air un tube à essai rempli d'a-

malgame solide, c'est la portion placée près de l'ouverture qui noircit la première ; la tache noire descend ensuite progressivement jusqu'au fond du tube.

2° Si l'on agite, au contraire, de l'amalgame liquide dans un gaz inerte, comme dans l'hydrogène pur, il ne se sépare aucun produit noir.

3° L'amalgame de fer conservé dans le vide ou dans un gaz inerte ne s'altère pas.

4° Lorsqu'on fait bouillir de l'amalgame de fer placé dans un tube de verre, scellé à la lampe après y avoir fait le vide au moyen d'une trompe à mercure, on ne voit pas se former de produit noir ; l'amalgame reste brillant.

5° En exposant à l'air sec une pastille d'amalgame obtenue par une compression, dans un moule en acier, de 200 kg. par centimètre carré, et en la pesant pendant six jours consécutifs, j'ai constaté les augmentations de poids suivantes :

1er jour	0g,2839
2e —	0g,1649
3e —	0g,2226
4e —	0g,0005
5e —	0g,0147
6e —	0g,0148
TOTAL.....	0g,7014

Cette pastille, du poids de 7 g., 1190, renfermait 2g.,5430, soit 35,72 0/0 de fer.

L'augmentation totale de poids montre que 96,54 0/0 de fer sont transformés en FeO.

Cet oxyde de fer est très altérable à chaud. Vers 350°, il brûle en projetant des étincelles, et se transforme en oxyde magnétique.

L'oxydation lente de l'amalgame de fer donne donc de l'oxyde ferreux.

C'est un nouveau procédé de préparation de ce composé.

Propriétés du fer retiré de son amalgame.

Lorsqu'on chauffe l'amalgame de fer dans un courant de gaz inerte, il perd son mercure à température élevée et laisse du fer métallique compact, presque aussi dur que le fer ordinaire et prenant, sous le pilon, l'éclat métallique.

Si l'on fait la distillation de l'amalgame dans le vide, le mercure se sépare à une température plus basse, et le fer obtenu est pyrophorique.

Signalons quelques propriétés du fer ainsi obtenu.

La densité du fer retiré de l'amalgame comprimé à 200 kg. par cm^2 est de 7,38. Ce fer étant poreux, nous avons pris les précautions suivantes pour diminuer les causes d'erreurs dues aux gaz occlus.

Le fer est placé dans un tube de verre où l'on fait le vide à l'aide d'une trompe à mercure ; en même temps, on chauffe le fer jusqu'à la température de ramollisse-

ment du verre. Le tube est ensuite fermé à la lampe. En brisant la pointe sous l'eau, celle-ci monte dans le tube et le remplit totalement. On évite ainsi par ce petit artifice le contact du métal avec l'atmosphère.

Le fer pyrophorique retiré de l'amalgame n'est attaqué que très lentement par les acides étendus ; il doit sans doute cette propriété à la compacité de sa masse.

Le chlore se combine avec incandescence au fer pyrophorique en donnant un sublimé de perchlorure de fer ; l'absorption est si rapide qu'il se produit un vide dans l'appareil.

L'acide chlorhydrique gazeux est décomposé à froid, sans incandescence ; il se forme du chlorure ferreux et il se dégage de l'hydrogène que l'on peut enflammer.

Le fer pyrophorique provenant de l'amalgame décompose la vapeur d'eau ; il agit donc de la même façon que le fer réduit par l'hydrogène qui, suivant MM. Troost et Hautefeuille (1), décompose l'eau à 100°.

L'acide sulfhydrique est décomposé à froid avec un dégagement de chaleur sensible à la main. La réaction a lieu sans incandescence, même si le fer est chauffé légèrement. Celui-ci, de noir, devient gris d'acier par le passage du courant gazeux ; il se forme du sulfure de fer que l'on caractérise facilement par l'acide chlorhydrique étendu.

L'acide sulfureux n'agit pas à froid ; mais si l'on chauffe légèrement le métal, le gaz est absorbé intégralement.

---

(1) *Comptes r.*, t. LXXX, p. 788 ; 1875.

La réaction commencée en un point se continue d'elle-même en donnant un mélange d'oxyde et de sulfure de fer.

L'azote n'agit pas sur le fer pyrophorique, même si ce dernier est chauffé au rouge sombre.

Le gaz ammoniac n'a pas non plus d'action à froid ; au rouge sombre, au contraire, il y a décomposition : l'azote est absorbé et l'hydrogène se dégage. La réaction a lieu sans incandescence. Il se forme de l'azoture de fer, gris d'acier, très friable, qu'on caractérise en chauffant le produit avec de la chaux sodée ; il se dégage alors de l'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe légèrement le fer pyrophorique dans un courant de protoxyde d'azote, ce gaz est décomposé et l'oxygène absorbé avec dégagement de chaleur. La réaction commencée en un point se continue d'elle-même dans toute la masse. Il ne se forme pas d'azoture, mais de l'oxyde brun de fer.

Le fer pyrophorique décompose à froid l'oxyde azotique avec une vive incandescence. L'oxygène seul est absorbé.

D'après MM. Sabatier et Senderens (1), le fer réduit du peroxyde par l'hydrogène, s'oxyde seulement dans l'oxyde azotique à partir de 200° ; dans l'oxyde azoteux, il brûle vers 170°.

L'oxyde de carbone, comme l'a montré M. Guntz (2), donne du fer-carbonyle. En faisant passer un courant

(1) *Bull. Soc. ch. de Paris*, 1892, p. 502 ; 1895, p. 870.

(2) Société ch. de Paris, 22 avril 1892.

d'oxyde de carbone sur du fer métallique provenant de la distillation dans le vide, vers 250°, de l'amalgame de fer obtenu par électrolyse, on obtient, à la température ordinaire, un gaz très riche en fer-carbonyle ; car en chauffant le tube de sortie du gaz, il se forme, en moins d'une minute, un anneau miroitant de fer métallique beaucoup plus intense qu'avec le fer préparé par calcination de l'oxalate de fer dans l'hydrogène. Si le tube contenant le métal est chauffé vers 150-160°, on constate qu'une partie du gaz est absorbée avec formation de carbone et d'oxyde de fer. M. Guntz a également étudié l'action de l'oxyde de carbone sur le métal chauffé à une température plus élevée.

L'acide carbonique est sans action sur le fer pyrophorique.

L'acétyléne n'est pas décomposé à froid par le fer retiré de son amalgame ; mais ce métal, chauffé légèrement, devient tout à coup incandescent, et l'acétylène est décomposé en hydrogène qui se dégage, et en carbone qui se dépose et remplit bientôt l'ampoule.

La réaction amorcée se continue d'elle-même jusqu'à obstruction du tube, et l'expérience peut durer ainsi plus de trois quarts d'heure. On voit se former dans le tube des gouttelettes liquides ayant l'odeur de la benzine et dues à la condensation du gaz acétylène. C'est donc un phénomène analogue à celui qui a été observé par MM. Moissan et Moureu (1), dans leur étude de l'action

(1) *Bull. Soc. ch. de Paris*, 1896. p. 1296.

de l'acétylène sur le fer, le nickel et le cobalt réduits par l'hydrogène ; ces savants ont constaté qu'il se produit dans ce cas du charbon, de l'hydrogène et des carbures pyrogénés. MM. Sabatier et Senderens (1), qui poursuivent l'étude de ces carbures, signalent l'existence de carbures forméniques gazeux et liquides, et d'une faible proportion de carbures éthyléniques et aromatiques.

(1) *Bull. Soc. ch. de Paris*, 1899, p. 530.

AMALGAME DE NICKEL

Cet amalgame a d'abord été préparé par Böttger (1) en faisant réagir une solution de chlorure de nickel sur l'amalgame de sodium.

Damour (2) a obtenu l'amalgame solide de nickel en remplaçant, dans l'expérience précédente, l'amalgame de sodium par l'amalgame de zinc.

Par électrolyse d'une solution de chlorure de nickel avec une cathode de mercure, M. Moissan (3) a obtenu également de l'amalgame solide.

Mais aucun de ces savants n'a donné de formule des composés obtenus ; c'est pourquoi j'ai repris l'étude de ce composé.

Pour préparer l'amalgame de nickel, nous avons employé le procédé par électrolyse.

L'amalgame de nickel liquide, comprimé à la main dans une peau de chamois, donne un amalgame solide, de composition constante, et répondant à la formule $NiHg^9$. C'est ce que montrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons différents. Le nickel a

(1) *Journal für prakt. Chemie*, **12**. 351.
(2) id. **17**. 346.
(3) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1880.

été dosé par la méthode que nous avons employée pour les amalgames de fer.

Analyses de l'amalgame de nickel comprimé à la main dans la peau de chamois.

I. — 9ᵍ,7945 d'amalgame ont donné 0ᵍ,3145 de nickel;
II. — 11ᵍ,1970 — — 0ᵍ,3605 —

On en déduit :

	Trouvé.		Calculé pour $NiHg^9$
	I	II	
Ni 0/0. —	3,210	3,219	3,173

Soumis à une pression de 100 kg. par centimètre carré, cet amalgame perd encore du mercure et donne un nouvel amalgame $NiHg^5$:

Analyses de l'amalgame de nickel comprimé à 100 kg par cm².

I. — 4ᵍ,7153 d'amalgame ont donné 0ᵍ,2641 de nickel;
II. — 4ᵍ,4321 — — 0ᵍ,2440 —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour $NiHg^5$.
	I	II	
Ni 0/0. —	5,60	5,50	5,57

L'amalgame $NiHg^5$, comprimé à 200 kg. par cm², ne perd sensiblement plus de mercure, comme le montrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons différents :

Analyses de l'amalgame de nickel comprimé à 200 kg par cm².

I. — 5g,3876 de substance ont donné 0g,3030 de nickel ;
II. — 6g,0383 — — 0g,3520 —
III. — 6g,8940 — — 0g,4020 —

On en déduit :

	Trouvé.			Calculé pour $NiHg^5$.
	I	II	III	
Ni 0/0. —	5,62	5,82	5,84	5,57

On peut remarquer que la composition de l'amalgame de nickel varie peu avec la pression.

Propriétés de l'amalgame de nickel.

La densité de l'amalgame de nickel se détermine de la même façon que pour l'amalgame de fer.

L'expérience faite avec l'échantillon n° 3, soumis à une pression de 200 kg. par cm², indique le nombre 13,47. La densité théorique, calculée d'après la formule, est 13,11, si l'on suppose que la densité du nickel est égale à 8,33. On peut en conclure que l'amalgamation a lieu avec contraction de volume.

L'amalgame de nickel liquide est très peu altérable à l'air, tandis que l'amalgame solide s'oxyde rapidement en se recouvrant d'une poudre gris verdâtre qui présente les caractères du protoxyde de nickel anhydre NiO.

Propriétés du nickel retiré de son amalgame.

Le nickel retiré de son amalgame, par distillation dans le vide, est d'un gris foncé, et il est si friable que de petites secousses imprimées à l'ampoule de verre peuvent le faire tomber en poussière. Sa densité à 0° est 8,33.

La distillation de l'amalgame de nickel, à la température d'ébullition du mercure, ne donne pas de métal pyrophorique, d'après M. Moissan (1).

En distillant l'amalgame de nickel dans le vide, vers 220-230°, nous avons obtenu un métal qui, sans être pyrophorique, est cependant assez oxydable pour ne pouvoir être manié sans précaution.

Ce métal est moins actif que le fer pyrophorique ; il faut souvent amorcer la réaction du nickel sur les différents gaz.

Le chlore n'agit pas à froid ; mais si l'on chauffe très légèrement en un point, l'incandescence se manifeste de suite dans toute la masse, et la réaction continue d'elle-même ; il se forme du chlorure de nickel anhydre.

L'acide chlorhydrique est décomposé, si l'on chauffe légèrement le métal ; il se dégage de l'hydrogène, tandis que le chlore est absorbé.

Avec l'acide sulfhydrique, il se forme à chaud du sulfure de nickel jaune grisâtre fondant immédiatement.

Le nickel retiré de l'amalgame ne décompose pas à

(1) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1880.

froid l'acide sulfureux ; mais si l'on chauffe légèrement le métal, l'acide est décomposé et les deux éléments, soufre et oxygène, sont absorbés intégralement. La réaction continue d'elle-même, dès qu'elle est commencée en un point. Il se forme de l'oxyde et du sulfure de nickel.

La vapeur d'eau à 100° n'est pas décomposée.

Comme l'on sait, l'oxyde de carbone donne du nickel-carbonyle.

L'acide carbonique n'a pas d'action ni à froid ni à chaud.

L'acétylène réagit sur le nickel pyrophorique en donnant du charbon, de l'hydrogène et des hydrocarbures ; on trouve aussi sur les parois du tube des gouttelettes répandant l'odeur de la benzine. Le nickel provenant de l'amalgame réagit donc sur l'acétylène comme le nickel réduit par l'hydrogène (1).

L'azote n'a pas d'action dans les conditions de préparation de ce nickel ; mais celui-ci, chauffé au rouge sombre, décompose le gaz ammoniac en ses éléments, et il ne se forme pas d'azoture.

Lorsqu'on fait agir le protoxyde d'azote sur le métal chauffé au rouge sombre il se produit une vive incandescence ; l'azote se dégage et l'oxygène est absorbé pour former de l'oxyde vert NiO. Le nickel se trouvant à l'état pulvérulent, l'action du protoxyde d'azote est plus énergique qu'avec le fer et le cobalt.

(1) Moissan et Moureu, *Bull. Soc. ch. de Paris*, 1896, p. 1296.

Avec l'oxyde azotique, l'incandescence se propage dans toute la masse quand la réaction est commencée en un point ; il se forme de l'oxyde de nickel, et l'azote se dégage. On sait, d'après MM. Sabatier et Senderens (1) que le nickel réduit par l'hydrogène s'oxyde à 200° dans l'oxyde azotique, et brûle avec une vive incandescence en donnant du protoxyde jaune verdâtre.

(1) *Bull. Soc. ch. de Paris*, 1892. p. 502.

AMALGAME DE COBALT

Cet amalgame a été obtenu pour la première fois à l'état liquide, par Bœttger (1), en faisant agir l'amalgame de sodium sur une solution concentrée de chlorure de cobalt.

Dancer (2) prépara l'amalgame de cobalt solide en traitant l'amalgame de zinc à 14 0/0 par une solution de chlorure double de cobalt et d'ammonium, de chlorure de cobalt ou de sulfate de cobalt, qu'il renouvelait tant qu'elle était décolorée ; puis il faisait bouillir le produit avec de l'acide sulfurique étendu pour enlever les dernières traces de zinc. Dancer ne put obtenir d'amalgame avec une solution d'azotate de cobalt.

M. Moissan (3) prépara ensuite cet amalgame en décomposant par la pile une solution de chlorure de cobalt, en présence d'une cathode de mercure.

J'ai d'abord employé, comme M. Moissan, une solution de chlorure de cobalt ; mais j'ai obtenu de meilleurs résultats avec une solution concentrée d'azotate de cobalt additionnée d'un dixième de son volume d'acide azotique pur et concentré.

(1) *Journal für prakt. Chemie* **12**. 351.
(2) *id.* **17**. 346.
(3) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1880.

En comprimant l'amalgame de cobalt liquide dans une peau de chamois, on obtient un amalgame solide qui a toujours la même composition, comme le montrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons différents :

Analyses de l'amalgame de cobalt comprimé à la main dans une peau de chamois.

I. — 8g,4747 de substance ont donné 0g,7686 de cobalt.
II. — 6g,7148 — — 0g,6090 —
III. — 9g,5030 — — 0g,8605 —

On en déduit :

	Trouvé.			Calculé pour $Co\,Hg^3$.
	I	II	III	
Co 0/0. —	9,07	9,07	9,05	8,95

Le cobalt se dose en pesant le résidu métallique de la distillation de l'amalgame chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène.

Si nous soumettons l'amalgame $Co\,Hg^3$ à une pression de 100 kg. par centimètre carré, nous obtenons un nouvel amalgame dont la composition répond à la formule $Co^4\,Hg^3$:

Analyses de l'amalgame comprimé à 100 kg par cm².

I. — 5g,2012 de substance ont donné 1g,4547 de cobalt ;
II. — 4g,9720 — — 1g,4006 —
III. — 6g,0700 — — 1g,7050 —

On en déduit :

	Trouvé.			Calculé pour $Co^4\,Hg^3$.
	I	II	III	
Co 0/0. —	27,97	28,17	28,10	28,22

Soumis à une pression de 200 kg. par centimètre carré, l'amalgame précédent perd encore du mercure et donne un autre amalgame de composition constante, comme le montrent les chiffres suivants :

Analyses de l'amalgame comprimé à 200 kg par cm².

I. — 2ᵍ,7838 de substance ont donné 0ᵍ,8518 de cobalt
II. — 2ᵍ,4425 — — 0ᵍ,7510 —
III. — 6ᵍ,9600 — — 2ᵍ,1365 —

On en déduit :

	Trouvé.			Calculé pour $Co^3 Hg^2$.
	I	II	III	
Co 0/0. —	30,60	30,75	30,70	30,67

Propriétés de l'amalgame de cobalt.

La densité des amalgames de cobalt est un peu supérieure à la densité théorique, ce qui montre que l'amalgamation s'effectue avec contraction de volume.

Les essais faits avec les échantillons n° 3 comprimés à 100 et à 200 kg., ont donné les nombres

11,83 et 11,80 ;

tandis que, si l'on pose D = 13,596 et $d = 8,29$, la densité théorique Δ est

11,52 et 11,36.

La solubilité du cobalt dans le mercure est plus grande que celle du nickel : en effet, l'amalgame à 1 0/0 de nickel est déjà pâteux, tandis que l'amalgame à 2 0/0 de cobalt est encore liquide.

Nous pouvons remarquer en outre que les amalgames de cobalt sont plus riches en métal que les amalgames de nickel placés dans les mêmes conditions de pression.

C'est une différence importante avec ces derniers.

Les amalgames de cobalt sont très altérables ; l'amalgame $CoHg^3$ est presque entièrement décomposé après 24 heures d'exposition à l'air libre. Les amalgames Co^4Hg^3 et $Co^3H_g^2$ s'oxydent presque instantanément à l'air humide et doivent être pesés dans des flacons secs et bien bouchés.

Propriétés du cobalt retiré de son amalgame.

La distillation de l'amalgame de cobalt, à la température de 350°, ne donne pas, d'après M. Moissan (1), de cobalt pyrophorique.

Mais, en abaissant, par le vide, la température de distillation jusqu'à 250°, le métal s'oxyde presque instantanément à l'air avec un grand dégagement de chaleur.

Voici quelques propriétés du métal ainsi obtenu.

(1) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1880.

La densité du cobalt retiré de l'amalgame comprimé à 200 kg. par cm^2 est de 8,29.

Le cobalt séparé du mercure est noir et il est tellement compact qu'il ne peut être pulvérisé. Sous le pilon, il prend l'éclat métallique.

Le chlore n'a pas d'action à froid ; mais si l'on chauffe très légèrement le métal en un point, l'incandescence se propage immédiatement dans toute la masse et la réaction continue ensuite d'elle-même. La chaleur est suffisante pour fondre et volatiliser le chlorure sous forme de beaux cristaux bleus.

En chauffant légèrement le métal dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux, il se forme du chlorure de cobalt et l'hydrogène se dégage.

La vapeur d'eau à 100° n'est pas décomposée par le cobalt retiré de son amalgame.

En faisant agir à chaud l'acide sulfhydrique, on obtient du sulfure de cobalt gris noir.

Si l'on chauffe modérément le métal dans un courant d'acide sulfureux, il se forme un mélange d'oxyde et de sulfure de cobalt. La réaction amorcée se continue seule.

L'azote n'a pas d'action.

Le protoxyde d'azote est décomposé au rouge sombre et le cobalt est porté tout à coup au rouge vif ; il se forme du protoxyde de cobalt.

Ce métal brûle dans l'oxyde azotique ; l'azote seul se dégage.

Le cobalt retiré de son amalgame jouit donc des mêmes propriétés que le cobalt réduit qui, d'après

MM. Sabatier et Senderens (1), donne, vers 230°, dans le protoxyde d'azote, du protoxyde brun CoO mêlé à un peu de métal non transformé, et qui, chauffé vers 150°, brûle avec une vive incandescence dans l'oxyde azotique en donnant du protoxyde de cobalt marron.

Le cobalt décompose au rouge le gaz ammoniac en ses éléments ; il ne se forme pas d'azoture.

L'oxyde de carbone et l'acide carbonique n'ont pas d'action apparente.

En faisant passer un courant d'acétylène sur le cobalt retiré de son amalgame, il se forme, après avoir chauffé légèrement, un dépôt de charbon et des polymères liquides de l'acétylène. La réaction a donc lieu de la même façon qu'avec le cobalt réduit par l'hydrogène (2).

---

(1) *Bull. de la Soc. ch. de Paris*, 1892, p. 502 ; 1895, p. 870.
(2) Moissan et Moureu. *Bull. Soc. ch. de Paris*, 1896, p 1296.

AMALGAME DE CHROME

L'amalgame de chrome a été peu étudié jusqu'à présent. MM. Schœnbein (1), Bunge (2), C. W. Vincent (3) et Moissan (4) n'ont obtenu qu'un amalgame liquide en faisant réagir l'amalgame de sodium sur une solution de chlorure chromeux ou de chlorure chromique.

M. Moissan l'a préparé également au moyen d'une solution de bromure, puis d'iodure, qui semble donner de meilleurs rendements que le bromure.

Ce mode de préparation fournit un produit contenant du sodium difficile à éliminer. Aussi M. Moissan maintenait l'amalgame, pendant une heure environ, dans l'eau bouillante, en ayant soin d'agiter de temps en temps.

L'amalgame de chrome obtenu par ce procédé ne renfermant que des traces de métal, nous avons cherché à préparer un amalgame plus riche par la méthode électrolytique.

Le sel de chrome qui m'a servi dans ces expériences

(1) *Poggendorffs Annalen*, 112, p. 445.
(2) *Chemisches Centralblatt*, 1865, p. 257.
(3) *Philosophical Magazine*, t. XXIV, p. 328.
(4) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 180; 1879.

est le chlorure chromique préparé par la méthode de M. Recoura (1).

Le sel employé doit être pur, exempt surtout d'acide sulfurique ; car s'il en renferme, le métal retiré de l'amalgame par distillation contient du soufre, comme on peut le vérifier par l'acide chlorhydrique qui, réagissant sur le résidu, dégage de l'hydrogène sulfuré.

Pour rechercher les conditions donnant le meilleur rendement, j'ai étudié systématiquement l'influence 1° de la concentration de la solution chromique ; 2° de l'acidité de ce liquide, et 3° de la densité du courant.

On obtient de bons résultats avec une solution contenant 160 g. de chlorure chromique cristallisé, 100 g. d'acide chlorhydrique pur à 22° Baumé et 740 g. d'eau. J'ai préparé ainsi, en peu de temps, avec une densité de courant de 2,73 ampères par centimètre carré (22 ampères pour une surface mercurielle de 8 cm²,05), plus de 1500 g. d'amalgame solide comprimé à la main dans la peau de chamois.

Lorsque l'électrolyse est faite dans ces conditions, on aperçoit souvent des grappes de cristaux d'amalgame se détachant du mercure et venant s'appuyer contre les parois du vase ; ces arborescences atteignent quelquefois 5 centimètres de longueur. Dans ce cas, il faut agiter fréquemment le mercure pour éviter les courts-circuits.

Il est utile aussi de remplacer toutes les heures, par du

(1) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1886.

mercure pur, l'amalgame formé ainsi que la solution chromique dont la concentration s'est affaiblie.

Si l'on connaît l'acidité de la dissolution chromique primitive et la quantité de chlore qu'elle contient, cette dissolution pourra servir indéfiniment. En effet, le dosage de l'acidité permet de connaître la quantité d'acide chlorhydrique qui s'est dégagée ; ce dosage peut se faire rapidement au moyen d'une liqueur titrée d'ammoniaque que l'on verse jusqu'au moment où il se forme un précipité d'oxyde chromique. Si maintenant, après avoir ajouté à la solution électrolysée la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire, on dose le chlore total à l'aide d'une liqueur titrée de sulfocyanate, on pourra calculer la quantité de chlorure chromique cristallisé qu'il faut introduire pour rétablir la concentration première.

En opérant dans ces conditions, nous avons pu obtenir facilement 25 0/0 du rendement théorique.

Lorsque la densité de courant est trop faible, par exemple 0,28 ampères par cm^2, il ne se forme pas d'amalgame.

Les rendements sont d'ailleurs d'autant plus élevés que la densité de courant est plus grande, si la réfrigération est suffisante.

De même, si l'on électrolyse une solution de chlorure chromique non acidifiée par l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas non plus d'amalgame, mais une poudre brun noir sur la composition de laquelle je reviendrai.

L'amalgame de chrome ainsi préparé, est lavé rapidement à l'eau froide, puis desséché dans du papier à filtrer;

on le comprime ensuite dans une peau de chamois. Le mercure qui s'échappe ne contient sensiblement plus de chrome, à peine 0,03 0/0 d'après mes expériences.

L'analyse de l'amalgame de chrome s'effectue en chauffant au rouge, dans un courant d'oxygène, un poids déterminé du produit placé dans une nacelle de porcelaine. Il faut, dans cette expérience, avoir bien soin d'élever graduellement la température pour éviter les projections.

Remarquons que l'analyse ne peut se faire ici, comme avec les autres amalgames, en chauffant le produit dans un courant d'hydrogène, car l'amalgame de chrome exposé à l'air se recouvre rapidement d'une couche d'oxyde non réductible par l'hydrogène.

On ne peut déduire du poids du résidu celui du chrome réel ; car, malgré une chauffe prolongée, ce résidu est formé d'un mélange, à proportions variables, de sesquioxyde de chrome et d'oxyde salin.

Ayant reconnu, dans mes premiers essais, cette cause d'erreur, j'ai déterminé le poids de chrome par la méthode de Storer (1), qui consiste à attaquer le résidu par l'acide azotique et le chlorate de potassium et à précipiter l'oxyde chromique par le sulfure d'ammonium.

L'amalgame de chrome liquide, comprimé à la main dans une peau de chamois, laisse un amalgame solide de composition constante, répondant à la formule $CrHg^3$.

---

(1) Proc of the Americ. Acad. of Arts and sciences, t. IV, p. 338.

Analyses de l'amalgame de chrome comprimé à la main dans une peau de chamois.

I. — 18ᵍ,6550 de substance ont donné 2ᵍ,2154 de Cr^2O^3
II. — 24ᵍ,9968 — — 2ᵍ,9718 —

On en déduit :

	Trouvé.		Calculé pour $CrHg^3$
	I	II	
Cr 0/0. —	8.15	8,159	8,05

Cet amalgame, placé dans des doubles de papier à filtrer, soumis à une compression de 100 kg. par centimètre carré, perd du mercure et donne un nouvel amalgame bien défini, comme le montrent les analyses suivantes :

Analyses de l'amalgame de chrome comprimé à 100 kg par cm².

I. — 3ᵍ,3620 de substance ont donné 0ᵍ,7852 de Cr^2O^3
II. — 4ᵍ,1140 — — 0ᵍ,9685 —

On en déduit :

	Trouvé.		Calculé pour Cr^3Hg^4.
	I	II	
Cr 0/0. —	15,98	16,11	16,31

On obtient un autre amalgame plus riche en chrome, en soumettant le précédent à une pression de 200 kg. par centimètre carré. C'est ce que montrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons provenant de préparations différentes :

Analyses de l'amalgame de chrome comprimé à 200 kg par cm².

I. — 3ᵍ,4455 de substance ont donné 1ᵍ,0432 de Cr^2O^3
II. — 3ᵍ,5847 — — 1ᵍ,1293 —
III. — 6ᵍ,3177 — — 1ᵍ,8789 —
IV. — 6ᵍ,3177 — — 1ᵍ,8825 —
V. — 8ᵍ,0750 — — 1ᵍ,6755 —

On en déduit :

	Trouvé					Calculé pour $CrHg$.
	I	II	III	IV	V	
Cr 0/0. —	20,78	21,62	20,41	20.45	20,75	20,79

Propriétés de l'amalgame de chrome.

Nous avons déterminé le poids spécifique de l'amalgame n° 5, soumis à une pression de 200 kg. par cm². Cette densité, prise dans la benzine et rapportée à l'eau à 0°, est de 11,50. La densité théorique calculée d'après l'hypothèse que la densité du chrome égale 6,08 est de 10,82. Ce nombre étant inférieur au précédent, on en conclut que la combinaison du chrome avec le mercure a lieu avec contraction de volume.

L'amalgame de chrome liquide devient pâteux lorsqu'on le chauffe et reprend son premier état par refroidissement.

Au contact de l'air, l'amalgame de chrome s'oxyde et se recouvre d'une poudre noire. Celle-ci ne se forme qu'en présence de l'oxygène ; le fait peut être démontré par des expériences semblables à celles qui ont été faites avec

l'amalgame de fer. On isole cette poudre au moyen de décantations et de lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Pour analyser ce produit, on le dissout dans l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique et la solution obtenue est traitée par le sulfure d'ammonium ; le précipité formé est lavé, desséché à l'étuve, puis calciné. Du poids de Cr^2O^3 trouvé, on déduit celui du chrome.

Analyse du produit d'oxydation de l'amalgame de chrome.

I. — 0ᵍ,2580 de substance ont donné 0ᵍ,2875 de Cr^2O^3.
II. — 0ᵍ,3892 — — 0ᵍ,4328 —
III. — 0ᵍ,2064 — — 0ᵍ,2305 —

On en déduit :

	Trouvé			Calculé pour CrO.
	I	II	III	
Cr 0/0. —	76,24	76,08	76,40	76,47

Ces résultats semblent prouver l'existence de l'oxyde chromeux anhydre qui n'a pas encore été préparé à cet état. Avons-nous eu affaire à ce produit pur ou à un mélange de chrome et d'oxyde plus oxygéné que CrO ? Nous n'avons pu encore élucider la question.

La seconde hypothèse paraît admissible, car la substance traitée par l'acide chlorhydrique étendu dégage de l'hydrogène, la production de ce gaz étant due à la présence du chrome libre. Mais, d'autre part, on peut supposer avec Moberg (1), qu'en présence des acides, l'oxyde

(1) *Journal für prakt. Chemie.* 43. 119.

chromeux très instable se décompose pour donner de l'hydrogène et du chlorure chromique, suivant l'équation :

$$3\ CrO + 8\ HCl = CrCl^2 + 2\ Cr\ Cl^3 + 3\ H^2O + H^2.$$

En effet, le dosage de l'hydrogène dégagé a donné les nombres suivants :

I. — 0ᵍ,3295 de substance ont donné, à 15° et 740ᵐᵐ, 33ᶜᵐ³30 d'hydrogène
II. — 0ᵍ,3500 — — — 40ᶜᵐ³90 —

On en déduit :

	Trouvé.	Théorie.
I. — Vol. d'H à 0° et 760ᵐᵐ.....	30,70	30,6
II. — Vol. d'H à 0° et 760ᵐᵐ.....	37,80	38,2

Pour déterminer le volume d'hydrogène dégagé, j'ai employé la méthode usitée dans l'analyse d'un salpêtre.

On met dans un petit ballon un poids connu de la substance avec un peu d'eau. Le ballon est fermé par un bouchon percé de deux trous par lesquels passent un tube à dégagement conduisant sur la cuve à eau et un tube à entonnoir, à pointe effilée, muni d'un robinet. Quand l'air est, par ébullition, complètement expulsé de l'appareil, on place une éprouvette graduée, remplie d'eau, sur l'extrémité du tube abducteur et l'on fait tomber goutte à goutte dans le ballon, par le tube à entonnoir, de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de bulle gazeuse. Le volume d'hydrogène dégagé est ensuite mesuré avec les précautions usitées en pareil cas.

Le produit d'oxydation de l'amalgame de chrome est

peu stable, car, frotté énergiquement dans un mortier à l'aide du pilon, il devient tout à coup incandescent en se transformant en oxyde vert.

Chauffé à l'air, il brûle et devient vert également. Dès que l'incandescence est produite en un point, elle se propage dans toute la masse.

Ce produit ne change pas d'aspect, lorsqu'on le chauffe au rouge sombre dans le vide.

Il est insoluble dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique étendus ; avec l'acide chlorhydrique, la solution bleu verdâtre obtenue devient immédiatement vert émeraude, si on l'additionne de quelques gouttes d'acide nitrique.

Propriétés du chrome retiré de son amalgame.

Lorsqu'on distille dans le vide, au-dessous de 300°, l'un des amalgames précédents, on obtient du chrome métallique dont les propriétés sont très différentes de celles du chrome de MM. Deville (1) et Frémy (2).

Le métal obtenu est gris noir, pulvérulent et pyrophorique. Au contact de l'air, il absorbe à la fois les deux éléments, azote et oxygène. La chaleur dégagée est suffisante pour porter toute la masse au rouge vif.

Au contraire, le chrome préparé par M. Moissan (3) en

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), t. XLIX, p. 354 ; 1854.
(2) *Comptes rendus*, t. XLIV, p. 632 ; 1857.
(3) Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, 1880.

distillant l'amalgame au-dessus de 350°, ne s''enflamme à l'air qu'après avoir été légèrement chauffé.

Le chrome pyrophorique possède des propriétés semblables à celles du manganèse pyrophorique obtenu dans les mêmes circonstances par M. Guntz (1).

Ainsi le chlore se combine avec incandescence au chrome pyrophorique, en formant du chlorure violet ; la réaction est si vive qu'il se produit un vide partiel dans l'appareil.

Le chrome est attaqué lentement par l'acide bromhydrique étendu (1 mol. = 2 litres), ainsi que par l'acide bromhydrique bromé.

L'activité chimique de ce corps est si considérable qu'il absorbe l'acide sulfureux à froid et devient incandescent ; le soufre et l'oxygène se combinent au métal pour donner de l'oxyde et du sulfure de chrome.

L'azote n'a pas d'action à froid ; mais chauffé légèrement dans un courant de ce gaz, le chrome pyrophorique devient incandescent en donnant de l'azoture de chrome, comme on peut le vérifier par l'analyse effectuée de la manière suivante : on fond, avec précaution, dans un creuset de porcelaine, un poids déterminé du produit avec le mélange à molécules égales de carbonate et d'azotate de potassium ; pour éviter des déflagrations pouvant projeter la matière hors du creuset, on chauffe d'abord modérément. Puis, après refroidissement, on reprend le résidu par l'eau et le sulfure d'ammonium ;

(1) Soc. ch. de Paris, 22 avril 1892.

le précipité d'oxyde chromique obtenu est lavé, desséché, calciné et pesé. Voici les résultats de deux analyses :

Analyses de l'azoture de chrome.

I. — $0^g,6920$ de substance ont donné $0^g,7995$ de CrO^3
II. — $1^g,0340$ — — $1^g,1930$ —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour $AzCr$.
	I	II	
Cr 0/0. —	79,05	78,94	78,78

La composition de l'azoture formé répond donc bien à la formule $AzCr$.

Ce produit calciné avec la chaux sodée, dégage de l'ammoniaque. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'eau régale. Il est inattaquable par l'acide azotique et l'eau régale. Briegleb et Geuther (1) ont déjà signalé la formation d'un azoture de chrome en chauffant au rouge blanc du chrome dans un courant d'azote, mais le produit obtenu contenait encore du chrome non combiné.

Le chrome pyrophorique n'a pas d'action à froid sur le gaz ammoniac ; mais ce métal chauffé légèrement décompose AzH^3 en ses éléments : l'hydrogène se dégage et l'azote est absorbé en formant de l'azoture de chrome.

(1) *Liebigs Annalen*, **123**, p. 239.

La décomposition de l'oxyde azotique a lieu avec une vive incandescence ; l'absorption des éléments azote et oxygène se fait si rapidement qu'il se produit un vide dans l'appareil, quelle que soit la vitesse du courant gazeux.

Lorsqu'on fait agir l'acide carbonique, l'incandescence ne se produit que si l'on porte le chrome vers le rouge ; il se forme alors de l'oxyde de chrome et un dépôt de charbon.

Il se passe un phénomène analogue avec l'oxyde de carbone, et j'ai constaté qu'il ne se produit pas de combinaison du gaz avec le métal.

Le chrome pyrophorique n'a aucune action à froid sur l'acétylène ; mais chauffé légèrement, il décompose ce gaz en ses éléments avec formation de produits liquides à odeur benzénique.

En distillant l'amalgame de chrome dans un courant d'hydrogène, à une température supérieure à celle de l'ébullition du mercure, on obtient un métal de densité 6,08, beaucoup moins actif que le chrome pyrophorique. Ainsi, il n'est plus pyrophorique, mais devient incandescent quand on le touche en un point avec une baguette de verre chauffée au rouge et la combustion se propage dans toute la masse. Ce chrome, inaltérable à l'air, n'a d'action sur l'acide sulfureux, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone que s'il est chauffé assez fortement.

Préparation du chrome métallique par électrolyse.

L'électrolyse de la solution contenant 740 g. d'eau, 100 g. d'acide chlorhydrique et 160 g. de chlorure chromique cristallisé, donne facilement, comme nous l'avons vu, de l'amalgame de chrome. Ces résultats m'ont engagé à rechercher les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir, sur une cathode de platine par exemple, un dépôt métallique bien homogène.

Des essais en ce genre ont déjà été faits par Bunsen (1). Ce savant indique que, si l'on fait passer un courant déterminé dans une solution aqueuse de chlorure de chrome, il se dépose sur l'électrode, de l'hydrogène, du sous-oxyde de chrome ou du chrome métallique, suivant la densité du courant. D'après Bunsen, on obtient du métal quand chaque millimètre carré de la cathode de platine est traversé par un courant de densité absolue 0,067 (2). En diminuant graduellement cette densité, on atteint bientôt un point où la réduction s'arrête ; il se forme alors un abondant dépôt d'un oxyde de chrome anhydre dont la composition oscille entre Cr^4O^5 et Cr^5O^6. C'est une poudre amorphe, d'un noir foncé, insoluble dans tous les acides, même dans l'eau régale et brûlant à l'air avec projection d'étincelles, en se transformant en oxyde vert.

(1) *Poggendorff's physik.* I. **91**, 1851, p. 619.

(2) Le calcul de la transformation des unités de Gauss en unités C. G. S. montre que l'intensité du courant employé par Bunsen était de $5^{amp},4337$ pour une surface de $8^{cm2},11$ ou $0^{amp},67$ par centimètre carré.

Ce résultat ne put jamais être obtenu par Geuther (1).

Dans le cours de mes essais, sur la préparation de l'amalgame de chrome, j'ai reconnu que l'oxyde de Bunsen ne se forme pas dans les solutions acides de chlorure chromique, quelle que soit l'intensité du courant ; si la densité du courant est trop faible, il ne se dégage que de l'hydrogène à la cathode. Avec une densité de 0 amp 025 par centimètre carré d'électrode négative, il ne se forme aucun dépôt, soit d'oxyde, soit de chrome métallique.

En électrolysant, une solution de chlorure chromique, exempte d'acide chlorhydrique, il ne se produit, même avec une grande densité de courant, aucun dépôt de chrome Ce fait explique pourquoi nous n'avons jamais pu obtenir d'amalgame de chrome avec une solution neutre de chlorure chromique.

Mais, dans l'expérience précédente, il se forme au contraire, dans l'électrolyte, une poudre noire qui jouit de toutes les propriétés attribuées par Bunsen à son sous-oxyde.

Les propriétés curieuses de ce composé nous ont engagé à en préparer une certaine quantité et à en faire l'analyse.

On l'obtient facilement en électrolysant une solution contenant 160 gr. de chlorure chromique cristallisé par litre, et en se servant, comme cathode, d'une lame de platine.

On peut constater qualitativement que, contrairement à

(1) *Liebig's Annalen*, **118**, 66.

l'opinion de Bunsen, cette substance est de l'oxyde de chrome hydraté. Nous l'avons vérifié de la manière suivante : dans un tube fermé à un bout, introduisons une portion de la matière abandonnée pendant très longtemps dans le vide, au dessus de l'acide sulfurique ; puis scellons le tube à la lampe, après y avoir fait le vide.

En chauffant ensuite au bain d'huile la partie inférieure du tube, nous voyons que, vers 80°, il se dégage de la vapeur d'eau qui se condense dans la région froide.

Portons ensuite le tube à une température de 400°, il se produit tout à coup une vive incandescence et le produit noir se transforme en sesquioxyde vert. En chauffant en un point le tube au rouge, on le voit s'aplatir ; ceci indique que le vide subsiste encore. Par conséquent, la transformation a eu lieu sans absorption d'oxygène.

L'expérience suivante montre que cette transformation se produit également sans dégagement d'oxygène. La substance est placée dans un tube à essai muni d'un bouchon percé de deux trous. Par ces trous, passent deux tubes, l'un, vertical, plonge dans du mercure ; l'autre, étiré en un point, est mis en relation avec une trompe à mercure. Quand le vide est fait aussi complètement que possible, on ferme à la lampe pour interrompre la communication avec la trompe et l'on chauffe la substance. Au moment où l'incandescence se manifeste, le mercure descend vers le bas du tube par suite de la dilatation de la vapeur d'eau, puis, par refroidissement, il remonte sensiblement à son niveau primitif.

L'analyse du produit confirme ces résultats. On chauffe,

dans un courant d'air sec ou d'oxygène sec, un certain poids de la substance placée sur une nacelle de porcelaine dans un tube de verre. La vapeur d'eau qui se dégage est recueillie dans un tube à ponce imbibée d'acide sulfurique ; l'augmentation de poids du tube fait connaître la quantité d'eau contenue dans le produit. Le dosage par la méthode de Storer, du résidu qui se trouve dans la nacelle, donne le poids du chrome ; on a le poids d'oxygène par différence.

Voici les résultats de ces analyses :

I. — 0ᵍ,4005 de substance ont donné 0ᵍ,0440 d'eau et 0ᵍ,3565 de Cr^2O^3
II. — 0ᵍ,3935 — — 0ᵍ,0435 — 0ᵍ,3500 —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour $Cr^2O^3H^2O$
	I	II	
H^2O 0/0	10,98	11,05	10,59
Cr 0/0	60,90	60,85	61,16
O 0/0 par différence	28,12	28,10	28,25
Total	100,00	100,00	100,00

Le produit de Bunsen est donc un sesquioxyde de chrome hydraté répondant à la formule Cr^2O^3 H^2O ; nous avons là une simple transformation isomérique.

Cette poudre brun noir se forme aussi dans l'électrolyse d'une solution neutre d'alun de chrome.

Cet hydrate est insoluble dans les acides, mais il est facilement attaqué par l'acide azotique et le chlorate de potassium. Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'oxyde vert.

L'électrolyse du chlorure chromique neutre ne donnant

pas un dépôt homogène, nous avons employé la solution qui nous avait donné de bons rendements en amalgame de chrome.

Avec un courant d'une densité de 0 amp. 15 par cm^2, sous une tension de 8 volts, j'ai obtenu sur une électrode de platine, un dépôt de chrome métallique adhérent, gris d'acier et exempt d'oxyde ; analysé par la méthode de Storer, ce produit donne les nombres suivants :

Analyse du chrome électrolytique.

$0^g,6227$ de substance ont donné $0^g,9085$ de Cr^2O^3

On en déduit :

$Cr = 0^g,6216$ ou $Cr\ 0/0 = 99,82$.

Le dépôt métallique est donc du chrome pur.

On obtient un dépôt blanc d'argent, plus beau que le précédent, en électrolysant une solution de chlorure double de chrome et de potassium. Celle-ci se prépare en dissolvant, dans un litre d'eau, $266^g,5$ de $CrCl^3\,6H^2O$ (1 mol.) et $223^g,5$ de KCl (3 mol.).

Avec une densité de courant de 0,15 ampères par centimètre carré, sous une tension de 8 volts, il se forme, au bout de trois heures, sur une surface cathodique de 15 cm^2, un dépôt de chrome du poids de 1 gramme environ ; le rendement est, par conséquent, de 45 0/0 du rendement théorique.

Dans de nombreux brevets, on indique des procédés variés pour préparer le chrome par électrolyse, mais sans indications suffisantes pour vérifier les résultats.

Ainsi, M. Em. Placet (1) a obtenu un dépôt de chrome pur par électrolyse d'une solution d'alun de chrome additionnée d'un sulfate alcalin et d'une petite quantité d'acide sulfurique.

Ajoutons que nous avons pu produire un dépôt de chrome métallique sur une tige de cuivre en frottant celle-ci avec l'amalgame de chrome et chauffant ensuite la tige au rouge dans un courant d'hydrogène.

Propriétés du chrome électrolytique. — Ce métal possède une grande dureté et il est inaltérable à la température ordinaire. Au rouge, il se recouvre d'une légère couche d'oxyde vert. Il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré ni par l'acide azotique; il est sans action sur une solution concentrée de potasse.

(1) Comptes rendus, t. 115, p. 745

AMALGAME DE MOLYBDÈNE

Les propriétés si intéressantes de l'amalgame de chrome et du métal qu'on peut en retirer, m'ont engagé à rechercher si le molybdène, métal analogue, pouvait également donner un amalgame inconnu jusqu'ici.

Après de nombreux essais, les chlorures de molybdène étant insolubles dans l'eau ou décomposables par l'air humide, nous avons soumis à l'action du courant une solution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique.

Pour obtenir un bon rendement, il faut électrolyser une solution préparée comme il suit : un excès d'acide molybdique est mis à bouillir, au réfrigérant ascendant, avec de l'acide chlorhydrique à 22° Baumé, et, à un volume de la solution, on ajoute neuf volumes d'eau.

L'opération ne donne de bons résultats que si la densité du courant est assez élevée ; avec une densité de 2,8 ampères par centimètre carré d'électrode mercurielle, par exemple, il ne se forme pas d'amalgame de molybdène.

On obtient une quantité appréciable d'amalgame avec une densité de courant au moins égale à 5 ampères par centimètre carré d'électrode négative, et le rendement, même dans ce cas, est loin d'être bon, car il atteint à peine deux pour cent du rendement théorique.

Au bout d'un certain temps, la plus grande partie de l'acide chlorhydrique étant décomposée, l'acide molybdique se précipite ; il faut alors changer la solution qu'on décante, ainsi que l'amalgame, dans un entonnoir dont la douille est fermée avec le doigt ; le mercure écoulé est desséché ensuite avec du papier à filtrer, puis comprimé dans une peau de chamois.

Quant à la solution, elle est évaporée au bain-marie pour régénérer l'acide molybdique qui peut ainsi servir de nouveau.

On analyse l'amalgame en chauffant un poids déterminé de ce produit, au rouge, dans un courant d'hydrogène pur ; le mercure distille et le molybdène qui reste peut alors être pesé sans précaution.

Deux analyses effectuées sur des échantillons différents ont donné les nombres suivants :

Analyses de l'amalgame de molybdène comprimé à la main dans la peau de chamois.

I. — 3ᵍ,3056 de substance ont donné 0ᵍ,1612 de molybdène
II. — 2ᵍ,9682 — — 0ᵍ,1464 — —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour $MoHg^9$
	I	II	
Mo 0/0. —	4,87	4,93	5,06

L'amalgame $MoHg^9$ soumis à une pression de 50 kg par centimètre carré perd du mercure en donnant naissance à un nouvel amalgame de composition constante,

comme le montrent les analyses suivantes effectuées sur des échantillons provenant de préparations différentes :

Analyses de l'amalgame de molybdène comprimé à 50 kg par cm².

I. — 3ᵍ,4350 de substance ont donné 0ᵍ4795 de molybdène
II. — 2ᵍ,8642 — — 0ᵍ4035 —
III. — 3ᵍ,1120 — — 0ᵍ4363 —

On en déduit :

	Trouvé			Calculé pour $MoHg^3$
	I	II	III	
Mo 0/0. —	13,96	14,09	14,02	13,81

Sous une pression de 100 kg par centimètre carré, l'amalgame $MoHg^3$ perd de nouveau du mercure ; il se forme un autre amalgame de composition constante $MoHg^2$.

Analyses de l'amalgame de molybdène comprimé à 100 kg par cm².

I. — 2ᵍ,2250 de substance ont donné 0ᵍ,4220 de molybdène
II. — 2ᵍ,6460 — — 0ᵍ,5030 —
III. — 2ᵍ,8420 — — 0ᵍ,5487

On en déduit :

	Trouvé			Calculé pour $MoHg^2$
	I	II	III	
Mo 0/0. —	18,97	19,01	19,31	19,35

On obtient un autre amalgame plus riche encore en molybdène, en comprimant à 200 kg par centimètre carré, l'amalgame $MoHg^9$ placé dans des doubles de

papier à filtrer. La composition de ce nouvel amalgame correspond à la formule Mo^2Hg^3, comme le prouvent les analyses suivantes effectuées, comme précédemment, sur des échantillons de préparations différentes :

Analyses de l'amalgame de molybdène comprimé à 200 kg par cm²

I. — 1ᵍ,1753 de substance ont donné 0ᵍ,2843 de molybdène.
II. — 2ᵍ,1071 — — 0ᵍ,5135 —
III. — 3ᵍ,6960 — — 0ᵍ,8880 —
IV. — 5ᵍ,9080 — — 1ᵍ,4160 —
V. — 3ᵍ,1700 — — 0ᵍ,7645 —

On en déduit :

	Trouvé					Calculé pour Mo^2Hg^3
	I	II	III	IV	V	
Mo 0/0. —	24,19	24,27	24,03	23,98	24,12	24,24

Propriétés de l'amalgame de molybdène.

La densité de l'amalgame n° 5 soumis à une pression de 200 kg. par cm², a été déterminée en prenant les mêmes précautions que pour les autres amalgames et nous avons trouvé le nombre 12,23 supérieur à la densité théorique $\Delta = 11,86$, en admettant que, d'après nos essais, $d = 8,47$. On en déduit que la combinaison du molybdène avec le mercure a lieu avec contraction de volume.

L'amalgame $MoHg^9$ est presque inaltérable, tandis que l'amalgame à 24 0/0 est très oxydable à l'air humide. Aussi, lorsqu'on laisse au contact de l'air les amalgames $MoHg^3$, $MoHg^2$ et Mo^2Hg^3, le molybdène s'oxyde rapidement et le mercure se sépare en petites gouttelettes.

Propriétés du molybdène retiré de son amalgame.

Lorsqu'on distille l'amalgame de molybdène comprimé à 200 kg. par cm^2, dans un courant d'hydrogène, au rouge, on obtient un métal, de densité 8,47, dont les propriétés sont semblables à celles du molybdène pur préparé par les différents expérimentateurs.

Si la séparation du mercure se produit au contraire dans le vide et à basse température, on obtient un métal dont les propriétés sont toutes différentes. Le molybdène est pyrophorique et il ne perd cette propriété que lorsqu'il est chauffé au-dessus de 400°; en s'enflammant à l'air, il donne des oxydes molybdiques se volatilisant partiellement sous l'influence de la chaleur dégagée.

L'action de l'acide sulfureux sur le métal pyrophorique est remarquable; il se produit à froid une vive incandescence, avec formation d'oxydes molybdiques et de sulfure de molybdène, l'acide sulfureux étant absorbé intégralement.

Dans un courant d'oxyde azotique, le molybdène devient incandescent: l'azote et l'oxygène sont absorbés

simultanément en donnant des oxydes molybdiques volatils et de l'azoture de molybdène dont la présence peut être facilement vérifiée par la calcination du produit avec la chaux sodée.

Le gaz ammoniac est décomposé en ses éléments par le molybdène pyrophorique ; il se forme de l'azoture de molybdène $MoAz$, comme le montre l'analyse effectuée de la manière suivante : la dissolution obtenue en traitant l'azoture par l'eau régale est saturée d'acide sulfhydrique ; le précipité de MoS^3 est, par calcination à l'abri de l'air, transformé en MoS^2 que l'on pèse.

Analyse de l'azoture de molybdène.

$0^g,1457$ de substance ont donné $0^g,2128$ de MoS^2

On en déduit :

	Trouvé	Calculé pour $MoAz$
Mo 0/0. . —	87,63	87,27

Le nombre trouvé est un peu plus élevé que celui donné par la théorie. Cette différence peut s'expliquer facilement, si l'on admet qu'une partie du molybdène n'ait pas été transformée en azoture. Ce produit est insoluble dans l'acide chlorhydrique même concentré ; il est rapidement attaqué par l'eau régale ; calciné avec la chaux sodée, il dégage de l'ammoniaque.

L'azote, l'hydrogène sulfuré et l'acide carbonique semblent sans action à la température ordinaire et à une douce chaleur.

Lorsqu'on chauffe légèrement le molybdène pyropho-

rique dans l'oxyde de carbone, il se produit une réaction énergique qui porte rapidement le métal au rouge vif. L'oxygène est absorbé, le carbone se dépose; il ne se forme pas, dans ces conditions, de combinaisons volatiles avec l'oxyde de carbone, semblables au nickel-carbonyle.

Le molybdène pyrophorique chauffé très légèrement, agit, comme les corps poreux, sur l'acétylène; le métal est porté au rouge et reste incandescent tant que dure le courant gazeux. Il se dégage de l'hydrogène et les hydrocarbures formés dans la décomposition de l'acétylène se déposent, sous forme de gouttelettes à odeur benzénique, sur les parois froides du tube. L'expérience se termine par le dépôt du carbone qui obstrue bientôt l'appareil.

AMALGAME DE TUNGSTÈNE

J'ai pensé qu'il serait intéressant de préparer ce composé pour comparer ses propriétés à celles de l'amalgame de molybdène.

Les chlorures de tungstène étant insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, on ne peut préparer l'amalgame de tungstène comme ceux de molybdène et de chrome.

J'ai réussi cependant à obtenir de petites quantités de ce composé en électrolysant des solutions acides de fluorure de tungstène.

Dans mon appareil, la cloche en verre est remplacée par un entonnoir en carton laqué inattaquable par l'acide fluorhydrique.

La solution qui m'a donné le meilleur rendement se prépare de la manière suivante : on sature de l'acide fluorhydrique à 40 0/0 environ par un excès d'acide tungstique ; puis la solution est étendue de quatre fois son volume d'eau.

Lorsque l'électrolyse a duré un certain temps, on sépare le mercure de la solution en prenant les précautions suivantes : tout le contenu de l'entonnoir est versé dans un autre entonnoir en carton laqué dont la douille est fermée par un tube de caoutchouc comprimé par une

pince à vis. En desserrant la pince le mercure pauvre en tungstène s'écoule, et il reste dans le fond de l'entonnoir un peu d'amalgame pâteux recouvert par la solution tungstique qu'il suffit de décanter pour obtenir l'amalgame pur.

Les rendements sont excessivement faibles. Avec 36 ampères et une densité de courant de 3 ampères par centimètre carré, on n'obtient guère, après deux heures d'électrolyse, que 4 à 5 grammes d'amalgame pâteux de tungstène.

Propriétés de l'amalgame de tungstène et du métal retiré de cet amalgame.

L'amalgame de tungstène liquide est peu altérable à l'air ; l'amalgame pâteux s'oxyde au contraire avec rapidité en se recouvrant d'une poudre grisâtre.

En distillant cet amalgame dans le vide, vers 270°, on obtient, comme avec le molybdène, du tungstène pyrophorique brûlant à l'air avec projection de nombreuses étincelles.

Le tungstène pyrophorique se présente sous forme d'un résidu gris noirâtre, réagissant, à froid, avec incandescence sur l'acide sulfureux ; il se forme de l'oxyde et du sulfure de tungstène, car la substance traitée par l'acide chlorhydrique étendu, dégage de l'hydrogène sulfuré.

Chauffé très légèrement dans un courant d'acide sulfhydrique, le tungstène décompose ce gaz. La chaleur

dégagée dans la formation du sulfure de tungstène, est suffisante pour porter le métal au rouge.

La réaction est également très vive avec l'oxyde azotique dont les éléments sont absorbés intégralement ; il se forme de l'oxyde de tungstène et de l'azoture dont on vérifie la présence en calcinant le produit avec la chaux sodée.

L'acide carbonique n'a d'action ni à froid ni à chaud.

Chauffé légèrement dans un courant d'oxyde de carbone, le tungstène pyrophorique devient incandescent, par suite de la formation d'oxyde de tungstène ; le charbon se dépose dans le tube.

La réaction est la même avec l'acétylène ; il se dépose du carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures se dégagent.

AMALGAME D'URANIUM

Parmi les métaux de la famille du fer, il en reste un, l'uranium, dont nous n'avons pas encore étudié l'amalgame ; et cela tient à ce que celui-ci est très difficile à obtenir par électrolyse de la solution du chlorure uraneux.

L'amalgame d'uranium est tellement altérable à l'air humide que la surface du mercure est constamment agitée et se recouvre rapidement d'une couche grise d'oxyde.

Je compte reprendre l'étude de cette préparation, avec des moyens plus puissants ; aussi je ne fais ici que prouver son existence et celle de l'uranium pyrophorique.

Distillé dans le vide, à la température de 241-242°, l'amalgame d'uranium perd tout son mercure ; il reste un métal pyrophorique brûlant à l'air avec de vives étincelles. Le résidu de la combustion est soluble dans l'eau régale et donne, avec le ferrocyanure de potassium le précipité brun rouge caractéristique des sels d'uranium.

CHAPITRE II

AMALGAME DE CALCIUM

De nombreux savants se sont occupés depuis longtemps de l'étude de l'amalgame de calcium dans l'espoir d'obtenir, par distillation du mercure, le métal pur. Mais ils n'ont recueilli qu'un produit sur lequel ils ne donnent ni analyses ni indications précises.

Signalons principalement MM. Trommsdorff et Seebeck (1), Davy (2), Berzélius et Pontin (3), Hare (4), G. J. Atkins et E. Applegarth (5), E. Hermite et A. Dubosc (6).

Dans son mémoire sur la préparation du chrome électrolytique, Bunsen (7) a signalé la formation de l'amalgame de calcium par électrolyse d'une solution concentrée et bouillante de chlorure de calcium.

(1) *Annalen der physik von Gilbert*, 28, p. 367 ; 1808.
(2) Phil. Trans. 1809 ; 39 ; *Annalen der physik von Gilbert*, 32, 378 ; 33, 245.
(3) *Annalen der physik von Gilbert*, 36, p. 247 ; 1810.
(4) *Bibli. univ.*, 1839, 200 ; *J. prakt. Chem.* 1840, 19, p. 249.
(5) Brevet allemand, 64.409 du 7 octobre 1891.
(6) id. , 67.851 du 26 avril 1892.
(7) *Poggendorff's physik.* I. 91, 1851, p. 619.

En se servant d'un fil fin de platine amalgamé comme cathode, il n'a obtenu dans les meilleures conditions que des traces d'amalgame ; car, après quelques minutes d'électrolyse, le fil fin se recouvre d'une couche isolante de chaux qui interrompt le courant. L'amalgame obtenu en grattant le fil de platine, n'a d'ailleurs pas été analysé.

En électrolysant une solution d'hydrate de chaux avec une cathode de mercure, Klauer a préparé un corps liquide décomposable rapidement par l'eau en chaux, mercure et hydrogène. Il ne donne point d'analyse de son produit.

M. Maquenne (1), dans son étude sur la préparation des amalgames des métaux alcalino-terreux, a montré que l'amalgame de calcium est très difficile à obtenir par électrolyse aqueuse de son chlorure et qu'il est presque impossible de le conserver par suite de sa grande oxydabilité. Par distillation de près d'un kilogramme d'un pareil produit, M. Maquenne n'a pu isoler que quelques centigrammes d'amalgame riche.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de produire l'amalgame de calcium solide et j'ai réussi à préparer ce composé en employant la même méthode qui nous avait permis, à M. Guntz et moi (2), d'obtenir l'amalgame de strontium solide.

L'appareil dont je me suis servi est décrit au commencement de ce mémoire ; mais, pour préserver l'amalgame formé de l'action du chlore dégagé, j'ai placé

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 7, p. 366.
(2) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 17, p. 390.

l'électrode positive dans un vase poreux de pile jouant le rôle de diaphragme.

Le meilleur rendement s'obtient en électrolysant une solution renfermant des poids égaux d'eau et de chlorure de calcium cristallisé. Il est utile de remplacer toutes les heures la solution calcique et d'enlever l'amalgame formé ; il faut aussi refroidir avec soin chacune des cellules de décomposition.

Dans ces conditions, avec un courant d'une densité de 2,5 ampères par centimètre carré d'électrode mercurielle, il se forme facilement de l'amalgame liquide beaucoup plus riche que celui de M. Maquenne.

Pour concentrer cet amalgame à l'abri de l'air et de l'humidité, j'ai opéré de la manière suivante :

L'amalgame liquide est introduit dans une cornue en verre à laquelle on soude ensuite un ballon rectificateur ; le vide étant fait par le tube latéral, on ferme à la lampe.

La cornue étant chauffée au bain de sable, le mercure distille et se rassemble dans le rectificateur. La distillation est terminée quand le mercure ne se condense plus dans le col de la cornue. On laisse alors l'appareil se refroidir ; en coupant la cornue, on recueille une certaine quantité d'amalgame solide.

L'analyse de ce composé a été faite en dosant alca-

limétriquement le calcium dans la solution obtenue en faisant bouillir au réfrigérant ascendant un poids connu d'amalgame avec un excès d'acide sulfurique titré. Voici les résultats de l'analyse de deux échantillons :

Analyse de l'amalgame de calcium solide.

I. — $3^g,8640$ de substance ont été saturés par $50^{cm3},5$ d'acide sulfurique titré (1 mol. = 4 litres)
II. — $1^g,8935$ — — $25^{cm3},3$ — —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour Ca^3Hg^4
	I	II	
Ca 0/0. —	13,06	13,36	13,04

L'amalgame de calcium solide a donc bien pour formule $Ca^3 Hg^4$ (1). M. Moissan (2), dans son beau travail sur le calcium a obtenu depuis ce même composé par la combinaison directe du mercure et du calcium.

1000 grammes d'amalgame liquide ayant donné dans une opération 12 grammes environ d'amalgame solide à 13,36 0/0, on en déduit que l'amalgame liquide contient 0,16 0/0 de calcium pur.

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 17, p. 581, 7 juin 1897.
(2) *Comptes rendus*, t. 127, p. 584, 24 octobre 1898.

Propriétés de l'amalgame de calcium.

L'amalgame de calcium liquide est très altérable à l'air ; on ne peut, par filtration à travers une peau de chamois, en séparer, comme pour les autres métaux, un amalgame de calcium solide, car ce composé s'oxyde instantanément avec un grand dégagement de chaleur.

Obtenu comme nous l'avons indiqué plus haut, l'amalgame de calcium est un corps solide poreux, d'un gris blanchâtre, décomposant l'eau rapidement.

Chauffé au rouge, l'amalgame de calcium ne perd pas tout son mercure ; même dans un courant d'hydrogène, il ne donne pas d'hydrure de calcium.

Dans un courant d'azote, au rouge, on obtient l'azoture de calcium dont M. Maquenne n'avait pu que soupçonner l'existence.

L'analyse de ce composé a été faite en dosant le calcium à l'état de $Ca\,SO^4$ et l'azote à l'état de $Az\,H^3$.

L'azoture est dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution est additionnée d'un petit excès d'acide sulfurique. Après évaporation et calcination dans une capsule de platine, on obtient le poids de $Ca\,SO^4$ formé.

Pour doser l'azote, on dissout un poids connu d'azoture, un gramme environ, dans l'acide sulfurique étendu et l'on complète avec de l'eau pour faire un litre.

250cm^3 de ce liquide sont introduits dans l'appareil de Schlœsing, et l'ammoniaque qui distille est recueillie dans 25cm^3 d'acide sulfurique titré (1 mol. = 4 litres). On

sature ensuite l'excès d'acide par une liqueur de potasse demi-normale ; la différence donne l'acide sulfurique saturé par l'ammoniaque dégagée.

Voici les nombres trouvés par l'analyse de deux échantillons provenant de deux préparations différentes :

Analyses de l'azoture de calcium.

1° Dosage du calcium.

I. — $0^g,1653$ de substance ont donné $0^g,4525$ de $CaSO^4$
II. — $0^g,1102$ — — $0^g,3020$ —

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour Az^2Ca^3
	I	II	
Ca 0/0. —	80,45.	80,58	81,08

2° Dosage de l'azote.

I. — En distillant 250^{cm3} de liquide provenant de la dissolution de $1^g,0140$ d'azoture, dans les conditions indiquées, $6^{cm3},6$ d'acide ont été saturés par l'ammoniaque ;

II. — En distillant 250^{cm3} de liquide provenant de la dissolution de $0^g,9218$ d'azoture, dans les conditions indiquées, $6^{cm3},0$ d'acide ont été saturés par l'ammoniaque.

On en déduit :

	Trouvé		Calculé pour Az^2Ca^3
	I	II	
Az 0/0. —	18,22	18,22	18,92

Les nombres trouvés sont un peu faibles, cela tient à ce que l'azoture de calcium est très altérable à l'air humide ; il y a perte d'azote sous forme d'ammoniaque et le calcium s'oxyde pour donner de la chaux.

Nous pouvons donc déduire des nombres précédents que l'azoture de calcium a pour formule $Az^2 Ca^3$ (1).

M. Moissan (2) a d'ailleurs confirmé ce résultat en préparant le même composé par l'action directe de l'azote sur le calcium pur.

Lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique très étendu sur cet azoture, il devient incandescent ; aussi il est nécessaire de prendre quelques précautions, pour éviter toute perte d'ammoniaque dans l'analyse de ce composé. Voici comment j'ai opéré. Dans une petite cloche surmontée d'un tube en T, on fait arriver, par l'une des branches, de l'hydrogène pur, l'autre branche restant fermée. On introduit sous la cloche un petit tube à essai contenant un poids connu d'azoture, puis l'on plonge la partie inférieure de la cloche dans une certaine quantité d'acide sulfurique très étendu. En ouvrant alors doucement la seconde branche, le liquide acide monte dans la cloche et décompose l'azoture. On referme aussitôt et l'attaque se produit sans perte possible en ammoniaque. La réaction qui se passe est la suivante :

$$Az^2\ Ca^3 + 4\,H^2SO^4 = 3\,Ca\ SO^4 + (Az\ H^4)^2\ SO^4.$$

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 19, p. 8, 15 décembre 1897.
(2) *Comptes rendus*, t. 127, p. 497, 10 octobre 1898.

RÉSUMÉ

1° En appliquant la méthode électrolytique à la préparation des amalgames, j'ai obtenu, à l'état solide, les amalgames de chrome, de molybène et de tungstène qui n'avaient point encore été préparés, et, à l'état liquide, celui d'uranium inconnu jusqu'à présent.

2° En comprimant ces amalgames sous des pressions bien déterminées, j'ai montré qu'on pouvait obtenir des amalgames nouveaux dont voici les formules.

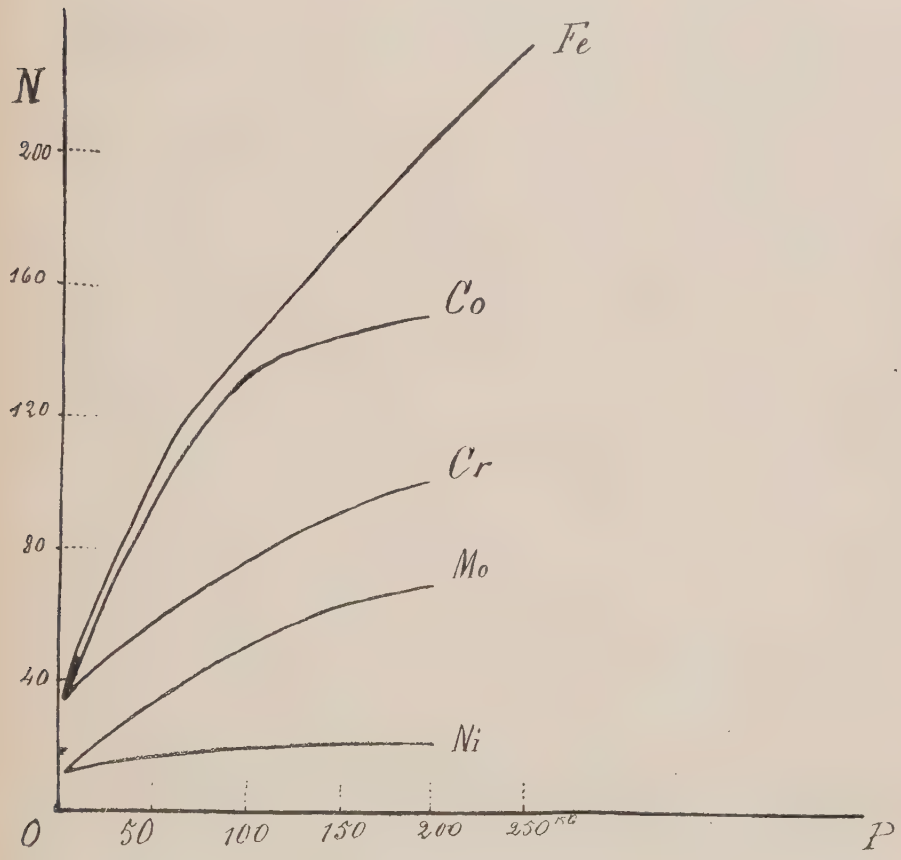
$Fe\,Hg^3$, $Fe\,Hg$, $Fe^{10}\,Hg^7$, $Fe^2\,Hg$, $Fe^7\,Hg^3$
$Ni\,Hg^9$, $Ni\,Hg^5$:
$Co\,Hg^3$, $Co^4\,Hg^3$, $Co^3\,Hg^2$:
$Cr\,Hg^3$, $Cr^3\,Hg^4$, $Cr\,Hg$;
$Mo\,Hg^9$, $Mo\,Hg^3$, $Mo\,Hg^2$.

On peut remarquer que, dans les amalgames obtenus par compression à la main dans la peau de chamois, on obtient deux séries de composés :

$Fe\,Hg^3$, $Co\,Hg^3$, $Cr\,Hg^3$
et $Ni\,Hg^9$, $Mo\,Hg^9$.

En exprimant ces résultats par des courbes dont les abscisses représentent les pressions en kilogrammes par centimètre carré et les ordonnées les nombres d'atomes

de métal de chaque combinaison rapportée à cent atomes de mercure, on obtient la figure suivante :



3° La distillation de ces amalgames dans le vide, à basse température, m'a permis de préparer ces divers métaux, et notamment le chrome, le molybdène, le tungstène, l'uranium à l'état pyrophorique, état très différent de celui où ces métaux étaient connus et possé-

dant, à cause de cela, des propriétés chimiques très énergiques.

4° J'ai montré que le produit désigné par Bunsen sous le nom de sous-oxyde de chrome était un nouvel oxyde de chrome hydraté $Cr^2\,0^3\,H^20$.

5° J'ai confirmé l'existence de l'azoture de chrome $Az\,Cr$ et de l'azoture de molybdène $Az\,Mo$.

6° J'ai enfin obtenu l'amalgame de calcium solide $Ca^3\,Hg^4$ et l'azoture défini de calcium $Az^2\,Ca^3$.

VU ET APPROUVÉ :
Nancy, le 28 juin 1899,
Le doyen
de la Faculté des Sciences,
E. BICHAT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Nancy, le 28 juin 1899,
Le Recteur,
A. GASQUET.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTE

POLARISATION ROTATOIRE

Vu et approuvé :
Nancy, le 28 juin 1899,
Le doyen
de la Faculté des Sciences,
E. BICHAT.

Vu et permis d'imprimer
Nancy, le 28 juin 1899,
Le Recteur,
A. GASQUET.